

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-011405

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl. B32B 27/00
B05D 1/38
B32B 27/08
B32B 27/30
C08J 7/04
C09D133/14
C09D183/06

(21)Application number : 07-161991

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 28.06.1995

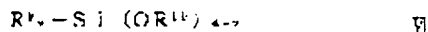
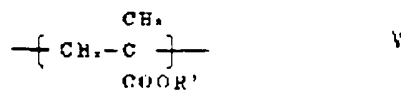
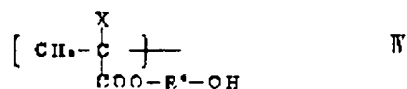
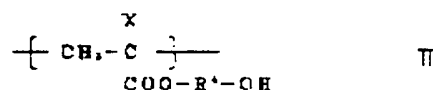
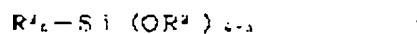
(72)Inventor : HANADA TORU
IMANAKA YOSHIHIKO

(54) PLASTIC MOLDINGS WITH PROTECTED SURFACE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain plastic moldings having high surface hardness and favorable durability by laminating a first and a second layers formed of a mixture of a (partial) hydrolyzate of alkoxysilane with acrylic resins and a third layer formed of an organopolysiloxane resin, each composition being shown by the respective formulas, on the surface of a plastic base material.

CONSTITUTION: A first and a second layers and a third layer are successively laminated on the surface of a plastic base material, wherein the first and the second layers are formed by thermosetting with the heat of reaction a mixture of 1-40wt.% and 40-90wt.% of a (partial) hydrolyzate of an alkoxysilane, shown by formula I (wherein R₂ represents an organic group having a 1-4C alkyl group, R₃ represents a 1-4C alkyl group and n represents an integer of 0-2), with 99-60wt.% and 60-10wt.% of respective acrylic resins having 1/99-50/50 of molar ratios in repeating unit formulas II, III and 1/99-100/0 of molar ratios in repeating unit formulas IV, V, in repeating units shown by formulas II, III, IV, V (wherein X represents a hydrogen atoms, R₄ represents a 2-5C alkylene group and R₅ represents a 1-4C alkyl group), while the third layer is formed by thermosetting an organopolysiloxane resin of a substance of a (partial) hydrolyzate of alkoxysilane shown by formula VI.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

特開平 9 - 1 1 4 0 5

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 1 月 14 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 27/00	101		B32B 27/00	101
B05D 1/38			B05D 1/38	
B32B 27/08			B32B 27/08	
27/30			27/30	A
C08J 7/04	CFD		C08J 7/04	CFD L

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 6 1 9 9 1

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 6 月 28 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 0 1

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

(72) 発明者 花田 亨

東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 今中 嘉彦

東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人
株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 表面を保護されたプラスチック成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐久性のある高い耐摩耗性、引掻き硬さ、耐溶剤性を有するプラスチック成形体を提供する。

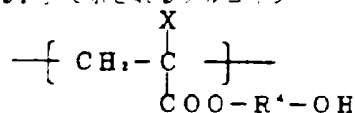
【構成】 プラスチック基材表面に、アルコキシシラン、その(部分)加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物と、ヒドロキシル基を有するメタクリレート系アクリル樹脂とを反応熱硬化させてなる第 1 層及び第 2 層、オルガノポリシロキサン樹脂を熱硬化させてなる第 3 層を、第 1 層から順次積層してなることを特徴とする表面を保護されたプラスチック成形体。

【特許請求の範囲】

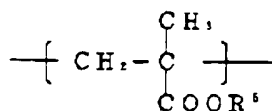
【請求項1】 プラスチック基材表面に、下記式(A)



【但し、式中 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基からなる群から選ばれる1以上の基を有する有機基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、 n は0～2の整数である。】で示されるアルコキシ



... (B1)



... (B2)

【但し、式中 X は水素原子又はメチル基であり、 R^4 は炭素数2～5のアルキレン基であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基である。】で示される繰返し単位から主としてなり、かかる繰返し単位(B1)及び(B2)のモル比(p/q)が1/99～50/50であるアクリル樹脂(I)99～60重量%との混合物又は反応物を

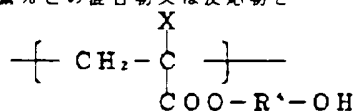
【化1】

シランの(部分)加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物1～40重量%(R^1, SiO_2 換算による重量基準)と、下記式(B1)及び(B2)

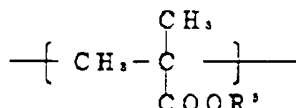
【化2】

反応熱硬化させてなる第1層、上記式(A)で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物40～90重量%(R^1, SiO_2 換算による重量基準)と、下記式(C1)及び(C2)

【化3】



... (C1)



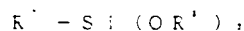
... (C2)

【但し、式中 X は水素原子又はメチル基であり、 R^4 は炭素数2～5のアルキレン基であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基である。】で示される繰返し単位から主としてなり、かかる繰返し単位(C1)及び(C2)のモル比(r/s)が1/99～100/0であるアクリル樹脂(II)60～10重量%との混合物又は反応物を反応熱硬化させてなる第2層、下記式(E)

【化4】



【但し、式中 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基



【但し、式中 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基およびグリシドキシ基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基である。】で示されるトリアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物90～30重量%(R^1, SiO_2 換算による重量基準)及びコロイダルシリカ10～70重量%からなるオルガノポリシロキサン樹脂を熱硬化させた層からなることを特徴とする請求項1記載の表面を保護されたプ

からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、 ν は0～2の整数である。】で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物からなるオルガノポリシロキサン樹脂を熱硬化させてなる第3層を、第1層から順次積層してなることを特徴とする表面を保護されたプラスチック成形体。

【請求項2】 第3層が下記式(D)

【化5】



プラスチック成形体。

【請求項3】 第3層を構成するのに使用するトリアルコキシシランの少なくとも70重量%がメチルトリアルコキシシランであることを特徴とする請求項2記載の表面を保護されたプラスチック成形体。

【請求項4】 第3層を構成するのに用いられるアルコキシシランが、40モル%以下のテトラアルコキシシラン及び60モル%以上のトリアルコキシシランから主としてなることを特徴とする請求項1記載の表面を保護されたプラスチック成形体。

【請求項 5】 プラスチック基材がポリカーボネート樹脂である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の表面を保護されたプラスチック成形体。

【請求項 6】 プラスチック基材上に、アルコキシシランの（部分）加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物と、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂との混合物又は反応物を含む組成物を塗布し、次いで加熱することにより第 1 層を形成させ、該第 1 層上にアルコキシシランの（部分）加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物と、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂との混合物又は反応物を含む組成物を塗布し、次いで加熱により第 2 層を形成させ、該第 2 層上にオルガノポリシロキサン樹脂を含む組成物を塗布し、次いで加熱により第 3 層を形成させることを特徴とする表面を保護されたプラスチック成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は表面を保護されたプラスチック成形体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、プラスチック基材表面を、特定の 3 層構造からなる硬化膜で被覆することにより、表面硬度を著しく改善されたプラスチック成形体、及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 プラスチック材料は、耐衝撃性、軽量性、加工性、透明性等の特長を生かして、多方面の用途で使用されている。特に、透明プラスチックであるアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂等は、ガラスの代替として幅広く利用されている。しかし、これらの樹脂は、耐擦傷性に乏しく表面が傷つきやすい、また溶剤に侵されやすい等の欠点を有している。

【 0 0 0 3 】 これらの欠点を改良する目的で、従来からプラスチックの表面にシリコン系の硬化膜を被覆することにより表面硬度を改良する数多くの提案がなされてきている。例えば、トリヒドロキシシラン部分縮合物とコロイダルシリカからなる被覆組成物（特開昭 5 1 - 2 7 3 6 号公報、特開昭 5 5 - 9 4 9 7 1 号公報）が挙げられ、これらの硬化被膜はプラスチック基材に優れた耐摩耗性を与える。しかし、これらの被覆組成物は、加熱硬化する際に架橋網目構造の形成に伴う収縮のため、厚塗りするとクラックが生じやすく、従って通常は約 6 μm 以下の膜厚で用いられる。しかしながら塗工膜厚が薄いことによりプラスチック基材の表面硬度の改善が強く出でしまい、十分な引掻き硬さが得られない。また、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン及びジアルキルジアルコキシシランの加水分解縮合物を 3 者の適当な組成比によりある程度厚塗りが可能な組成

物が開示されている（特開昭 6 2 - 2 7 5 1 7 0 号公報）。かかる組成物では、基材の引掻き硬さは若干改良されるが、耐摩耗性は得られず、スチールウール等で表面を擦ると容易に傷ついてしまう。また、基材上にウレタン系塗料膜、多官能アクリレート系樹脂の光硬化膜、オルガノポリシロキサン系熱硬化膜を順次積層し、プラスチックの引掻き硬さ及び耐摩耗性の両方を改良する方法（特開昭 5 8 - 8 9 3 5 9 号公報）が提案されている。かかる方法では、光硬化層とシロキサン層とは全く密着せず、そのために更にその間に接着層を設ける必要がある。その上、光硬化と熱硬化を組合わせているため、操作上煩雑であるばかりでなく、光硬化膜を使用するため耐候性等耐久性の面で問題となる。また、プラスチック基材の表面硬度の向上方法として、基材上にアルコキシシラン基を有するアクリル樹脂を含むプライマー組成物が開示されている（特開平 5 - 7 8 6 1 5 号公報）。しかしながら 2 層構造からなるかかる方法は、基材とプライマー層との接着性が不十分であり、耐久性にも問題がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐摩耗性、引掻き硬さに優れる高い表面硬度を有し、かつ、耐久性の良好なプラスチック成形体を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかるプラスチック成形体の欠点を改良すべく鋭意研究の結果、プラスチック基材表面に特定の層から成る 3 層構造を積層することにより、表面硬度即ち耐摩耗性及び引掻き硬さの優れ、さらに接着耐久性に富むプラスチック成形体を得られることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 6 】 すなわち本発明は、プラスチック基材表面に、下記式（A）

【 0 0 0 7 】

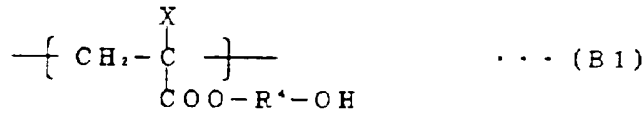
【化 6】

$$R^1 - Si(OR^2)_n \dots (A)$$

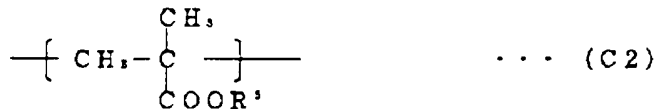
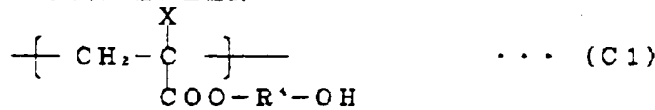
〔但し、式中 R^1 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、ビニル基、又はメタクロキシ基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基からなる群から選ばれる 1 以上の基を有する有機基であり、 R^2 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 n は 0 ～ 2 の整数である。〕で示されるアルコキシシランの（部分）加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物 1 ～ 4 0 重量% (R^1, SiO_2 換算による重量基準) と、下記式（B 1）及び（B 2）

【 0 0 0 8 】

【化 7】



【0009】〔但し、式中Xは水素原子又はメチル基であり、R⁴は炭素数2～5のアルキレン基であり、R⁵は炭素数1～4のアルキル基である。〕で示される繰返し単位から主としてなり、かかる繰返し単位(B1)及び(B2)のモル比(p/q)が1/99～50/50であるアクリル樹脂(I)99～60重量%との混合物又は反応物を反応熱硬化させてなる第1層、上記式



【0011】〔但し、式中Xは水素原子又はメチル基であり、R⁴は炭素数2～5のアルキレン基であり、R⁵は炭素数1～4のアルキル基である。〕で示される繰返し単位から主としてなり、かかる繰返し単位(C1)及び(C2)のモル比(r/s)が1/99～100/0であるアクリル樹脂(II)60～10重量%との混合物又は反応物を反応熱硬化させてなる第2層、下記式(E)

【0012】

〔化9〕



〔但し、式中R¹は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1～3のアルキル基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～2の整数である。〕で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物からなるオルガノポリシロキサン樹脂を熱硬化させてなる第3層を、第1層から順次積層してなることを特徴とする表面を保護されたプラスチック成形体である。

【0013】本発明の第1層は、アルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物と特定の官能基を有するアクリル樹脂の混合物又は反応物を反応熱硬化することにより得られる有機成分(アクリル樹脂成分)の多い薄膜層である。

【0014】本発明の第1層で用いられるアルコキシシランは、下記式(A)で示されるテトラ、トリ又はジアルコキシシランである。

【0015】

(A)で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物40～90重量%(R², Si O, ...; 換算による重量基準)と、下記式(C1)及び(C2)

【0010】

〔化8〕

〔化10〕



上記式において、R¹は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基からなる群から選ばれる1以上の基を有する有機基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～2の整数である。

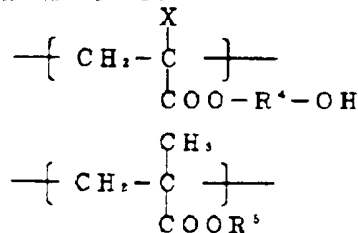
【0016】ここで、有機基とは、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、直鎖状であってもよく、また分岐していてもよく、これらが組み合わされていても良い。該有機基は、メタクリロキシ基、アミノ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる1種又は2種以上の基を置換基として有していても良い。また、R²はnが2のとき、同一あるいは異なる2種以上の組み合わせであっても良い。

【0017】かかるアルコキシシランとして、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロピロキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロ

ビシメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。得られる硬化膜の引掻き硬さの点でテトラアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシランが好ましく、就中、経済性、硬化膜の耐久性の点で、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましい。これらの化合物は単独で又は2種以上を併せて用いることができる。

【0018】アルコキシシランの（部分）加水分解物及びその部分縮合物は、該アルコキシシランの一部または全部が加水分解したもの、該加水分解物の一部又は全部が縮合反応した縮合物、及び該縮合物と加水分解していない原料のアルコキシシランとが縮合したものであり、これらはいわゆるゾルゲル反応させることにより得られるものである。

【0019】上記アルコキシシランの（部分）加水分解物及びその部分縮合物は、該アルコキシシランに、アルコキシ基1当量に対して通常0.5～1.0倍当量、好ましくは1～5倍当量、更に好ましくは1.5～3倍当量の水を添加し、酸触媒の存在下に、無溶媒で又は溶媒で希釈して、該アルコキシシランを一部又は全部が加水分解したもの、及び該加水分解物の一部又は全部が縮合したものであり、これらはいわゆるゾルゲル反応させることにより得られる。かくして得られるアルコキシシランの（部分）加水分解物及びその部分縮合物を含有するゾルゲル反応液は、通常熟成して用いられる。かかる熟成期間は、用いるアルコキシシランの種類及び濃度、水の量、触媒の種類及び量、希釈溶媒の種類及び量に依存するので一概には云えないが、通常、数時間から数日間の熟成を行った後塗工用組成物に用いられる。



【0026】ここで、式中Xは水素原子又はメチル基であり、R⁴は炭素数2～5のアルキレン基であり、R⁵は炭素数1～4のアルキル基であり、p/qはモル比で1/9.9～5.0/5.0である。また、（メタ）アクリレートとは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

【0027】上記アクリル樹脂（I）は、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートとアルキルメタクリレートとの共重合体であり、後述するそれ以外のビニルモノマー成分を含むことができる。該ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピル

【0020】ここで、用いる酸触媒としては、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シユウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。触媒効果、組成物の安定性、硬化膜にした際の残留性等から、好ましくは塩酸、酢酸、特に好ましくは酢酸が挙げられる。該酸は、無機酸では通常0.0001～2規定、好ましくは0.001～1規定の濃度、有機酸では通常該アルコキシシランに対して0.1～50重量%、好ましくは1～20重量%で用いられる。

【0021】希釈剤としての溶媒は、該アルコキシシランの加水分解反応に先だつての添加又は該反応の途中過程、即ち熟成中での添加、いずれも好ましく用いることができる。

【0022】さらに、上記溶媒としては、通常、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等のアルコール系溶媒が用いられる。これらの溶媒は2種以上併用することができる。

【0023】また、上記ゾルゲル反応液は、その安定性の点でpH3.0～6.0にするのが好ましい。

【0024】本発明の第1層で用いられるアクリル樹脂（I）は、下記式（B1）及び（B2）で示される繰返し単位から主としてなる、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート系重合体である。

【0025】

【化11】

... (B1)

... (B2)

メタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシイソプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシイソプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メチルプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピルメタクリレート等が挙げられる。得られる性能及び経済性の点で、特に2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロ

キシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが好ましい。これらの化合物は単独又は2種以上併せて用いることができる。また、アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等が挙げられる。得られる性能の点で、特にメチルメタクリレート及びエチルメタクリレートが好ましい。該アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素数が5以上になると疎水性が増すためと考えられるが、上記ゾルゲル溶液との相溶性が低下しミクロ相分離しやすく、その結果白化することがあり好ましくない。これらの化合物は単独又は2種以上併せて用いることができる。

【0028】かかるアクリル樹脂(1)は、上記式(B1)で表されるヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート繰返し単位と、上記式(B2)で表されるアルキルメタクリレート繰返し単位のモル比をそれぞれp、qとすると、p、qは、モル比で1/99～50/50、好ましくは5/95～40/60から主としてなる重合体である。ヒドロキシル基が1モル%より少ないと十分な耐久性が得られず、50モル%よりも多いと基材との密着性が低下する場合がある。

【0029】また、該アクリル樹脂には、その本来の性能を損なわず、接着性、溶解性、耐久性等の高める目的で、上記(メタ)アクリレート重合体に対して30モル%以下好ましくは15モル%以下の割合で他のビニルモノマーを共重合成分として加えることができる。

【0030】かかるビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。

【0031】該アクリル樹脂は、上記のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとアルキルメタクリレートとを用いて、任意の公知の方法で重合させることにより得られるが、ランダム共重合性、イオン性不純物を含まない点で、不活性な溶媒中でのラジカル共重合法が好ましい。

【0032】かかる重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、1,2-ジメチルエタナール、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチルアセテート、ブチルアセテート、エトキシエチルアセテート等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類が挙げられる。これらの溶媒は2種以上を併用してもよい。

【0033】重合開始剤としては公知のラジカル開始剤

を適宜用いれば良く、重合温度及び重合時間は、用いる開始剤に依存するので一概には云えないが、通常は50～100℃、好ましくは60～80℃で2～24時間、好ましくは4～10時間である。

【0034】本発明の第1層のアクリル樹脂の分子量は、第1層としての性能を十分に発揮するためには少なくとも重量平均分子量で20,000以上、好ましくは50,000以上である。

【0035】本発明における第1層は、上記アルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物を含むゾルゲル反応液と、上記アクリル樹脂(1)を溶解した溶液とを混合し、好ましくは常温下に数時間以上放置した後、これを塗工用組成物として用いることにより形成される。かかる塗工用組成物は数時間以上常温放置することにより、透明でクラックのない均一な硬化膜が得られる。この理由として、このように放置すると、(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物(ゾルゲル反応物)と該アクリル樹脂の側鎖のヒドロキシル基とが部分的に反応し又は水素結合しミクロ均一化されること等が推定される。

【0036】上記のアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物(ゾルゲル反応物)とアクリル樹脂(1)との混合量比は、前者が1～40重量%、好ましくは5～35重量%(但し、R¹, Si, O, H, として計算)後者が99～60重量%、好ましくは95～65重量%である。ゾルゲル反応物の量が多すぎると硬化膜にクラックが生じ易くプラスチック基材との密着性が低下する場合があり、少なすぎると硬化膜の耐久性特に耐水性が低下する。

【0037】該アクリル樹脂を溶解する溶媒としては、かかるゾルゲル反応液を含むゾルゲル反応液と混合後、かかるアクリル樹脂とゾルゲル反応液の両成分を溶解し、ゾルゲル反応物の安定性を損なわないものであればよい。具体的には、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-アミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサラン、1,3-ジオキサラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の炭化水素類、エチルアセテート、ブチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、エチルブチレート等のエステル類、アセトニトリル、ニトロメタン等が挙げられる。中でも、ケトン系溶媒が好ましく、殊にメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。また、これらの溶媒は2種以

上を併用することができる。

【0038】本発明の第1層を形成するのに用いる上記塗工用組成物は、ゾルゲル反応により得られる硬化物とアクリル樹脂（I）とからなるもの（以下固分分という）の含量を固形分含量を通常1～40重量%、好ましくは3～30重量%であり、残量としての溶媒は、その全量が該ゾルゲル液とアクリル樹脂溶液に由来しても良く、或いは新たに追加しても良い。かかる溶媒としては、上記のアクリル樹脂の溶媒から選ばれる。また、全溶媒量の少なくとも約10重量%以上、好ましくは約20重量%が上記のアルコール系溶媒から選ばれることが望ましい。

【0039】該塗工用組成物は、硬化触媒として通常、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、酒石酸、コハク酸等の脂肪族カルボン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、好ましくは酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウムを含有する。

【0040】硬化触媒の量は、硬化温度、硬化時間により変化するので一概には云えないが、通常、該アルコキシシラン100重量部（但し、R¹, S, iO₂...に換算による重量基準として計算）に対して0.1～1.5重量部で添加するのが好ましい。

【0041】また、該塗工用組成物は、耐水性等の耐久性及び引掻き硬さの向上等を目的として、メラミン樹脂を含有してもよい。かかるメラミン樹脂としては、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の一部又は全部がメチルエーテル化されたもの、或いは該メチロール基の一部又は全部がブチルエーテル化されたもの等が挙げられ、それらの単量体又はオリゴマー各種が市販されており、いずれも好ましく用いることができる。例えば、三井サイテック（株）のサイメル樹脂、三井東圧化学（株）のユーバン樹脂が挙げられる。該メラミン樹脂は、上記アクリル樹脂（I）100重量部に対して100重量部以下、好ましくは50重量部以下で用いられる。

【0042】該メラミン樹脂を比較的低温かつ短時間に硬化させる目的で、酸触媒を用いることができる。かかる酸触媒としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フタル酸、マレイン酸、イタコン酸、コハク酸、クエン酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸、硝酸、塩酸、硫酸、スルファミン酸等が挙げられ、これらの酸は、目的に応じて適宜選択される。該酸は、メラミン樹脂100重量部に対して、通常20重量部以下、好ましくは5重量部以下で添加される。

【0043】また、上記塗工用組成物は、プラスチック

基材の耐熱性を改良するために光安定剤、紫外線吸収剤を含有することができる。また、これらの剤は併用することもできる。

【0044】光安定剤としては、例えばビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）カーボネート、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）サクシネート、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヘキサイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-オクタイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）ジフェニルメタン-p,p'-ジカーバメート、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）ベンゼン-1,3-ジスルホネート、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）フェニルオスファイト等のヒンダードアミン類、ニッケルビス（オクチルフェニル）サルファイド、〔2,2'-チオビス（4-tert-オクチルフェノラート）〕N-ブチルアミンニッケル、〔2,2'-チオビス（4-tert-オクチルフェノラート）〕トリエタノールアミンニッケル、ニッケルコンプレクス-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸モノエチラート、ニッケルジブチルジチオカーバメート等のニッケル錯体類が挙げられる。これらの剤は、単独ないしは2種以上を併用しても良く、通常アクリル樹脂100重量部に対して50重量部以下、好ましくは20重量部以下で用いられる。

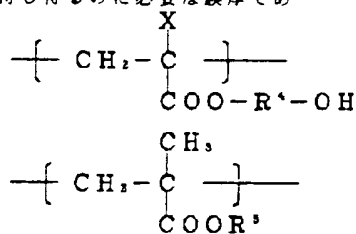
【0045】紫外線吸収剤としては、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、2-(5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α,αジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、ニチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-ニチルニチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチル

フェニルサリシレート等のサリシレート類、ジエチル p-メトキシベンジリデンマロネート、ビス(2-エチルヘキシル)ベンジリデンマロネート等のベンジリデンマロネート類が挙げられる。これらの剤は、単独ないしは2種以上を併用しても良く、通常該アクリル樹脂100重量部に対して100重量部以下、好ましくは50重量部以下で用いられる。

【0046】本発明における第1層用の塗工用組成物は、プラスチック基材上に、ディップコート、スプレーコート、フローコート、ロールコート、バーコート、スピンコート等通常使われている方法により塗布され、該基材の形状等により適宜選択することができる。かかる組成物が塗布された基材は、通常常温から該基材の熱変形温度以下の温度で溶媒の乾燥除去がなされ、次いで約40〜約140℃の温度で約10分間〜約4時間加熱硬化することにより本発明の第1層であるオルガノポリシロキサンとアクリル樹脂との複合体膜が形成される。

【0047】加熱硬化の一部又は全部は、第1層上に積層される後述の第2層ならびに第3層の加熱硬化を兼ねることができる。

【0048】第1層の膜厚は、プラスチック基材と本発明における第2層以降とを十分に接着し、また、上記の耐候性改良剤の必要量を保持し得るのに必要な膜厚であ



【0054】ここで、式中Xは水素原子又はメチル基であり、R'は炭素数2〜5のアルキレン基であり、R^sは炭素数1〜4のアルキル基である。上記式(C1)及び(C2)で表される繰返し単位のモル量をそれぞれr、sとすると、r/sはモル比で1/9.9〜100/0である。また、(メタ)アクリレートとは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

【0055】該アクリル樹脂(II)は、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートの単独重合体、又は該ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとアルキルメタクリレートとの共重合体であり、後述するそれ以外のビニルモノマー成分を含むことができる。該ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシイソプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシイソプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチ

ルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルブチルメタクリレート、2-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メチルプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピルメタクリレート等が挙げられる。得られる性能及び経済性の点で、特に2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましい。これらの化合物は単独又は2種以上併せて用いることができる。また、アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等が挙げられる。得られる性能の点で、特にメチルメタクリレート及びエチルメタクリレートが好ましい。該アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素数

【0049】上記オルガノポリシロキサンとアクリル樹脂(I)とからなる複合体膜が第1層を形成することにより、後述する第2層とプラスチック基材との密着性が良好となり、耐久性に優れたプラスチック成形体を得ることができる。

【0050】本発明における第2層は、アルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物と特定の官能基を有するアクリル樹脂の混合物又は反応物を熱硬化することにより得られる薄膜層である。

【0051】本発明における第2層で用いられるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物は、上記第1層を形成するのに用いられるものと同じものを用いることができる。

【0052】本発明の第2層で用いられるヒドロキシル基を有するアクリル樹脂(II)は、下記式(C1)及び(C2)で示される繰返し単位から主としてなる(メタ)アクリレート系重合体である。

【0053】

【化12】

ルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルブチルメタクリレート、2-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メチルプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピルメタクリレート等が挙げられる。得られる性能及び経済性の点で、特に2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましい。これらの化合物は単独又は2種以上併せて用いることができる。また、アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等が挙げられる。得られる性能の点で、特にメチルメタクリレート及びエチルメタクリレートが好ましい。該アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素数

が5以上になると疎水性が増すためと考えられるが、上記ゾルゲル溶液との相溶性が低下しミクロ相分離しやすく、その結果白化することがあり好ましくない。これらの化合物は単独又は2種以上併せて用いることができる。

【0056】上記アクリル樹脂(II)は、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート繰返し単位とアルキルメタクリレート繰返し単位とのモル比(r/s)は、1/9.9~10.0/0、好ましくは5/9.5~10.0/0から主としてなる重合体である。ヒドロキシル基が1モル%より少ないと十分な引掻き硬さが得られない。

【0057】また、該アクリル樹脂には、その本来の性能を損なわず、接着性、溶解性、耐久性等の高める目的で、上記(メタ)アクリレート重合体に対して30モル%以下好ましくは15モル%以下の割合で他のビニルモノマーを共重合成分として加えることができる。

【0058】かかるビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。

【0059】該アクリル樹脂(II)は、上記のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとアルキルメタクリレートとを用いて、任意の公知の方法で重合させることにより得られるが、ランダム共重合性、イオン性不純物を含まない点で、不活性な溶媒中でのラジカル共重合法が好ましい。

【0060】かかる重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチルアセテート、ブチルアセテート、エトキシエチルアセテート等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類が挙げられる。これらの溶媒は2種以上を併用しても良い。

【0061】重合開始剤としては公知のラジカル開始剤を適宜用いれば良く、重合温度及び重合時間は、用いる開始剤に依存するので一概には云えないが、通常は50~100℃で、好ましくは60~80℃で2~24時間、好ましくは4~10時間である。

【0062】上記アクリル樹脂(II)の分子量は、重量平均分子量で20,000~6000,000、好ましくは40,000~400,000の範囲である。分子量が20,000より低いと塗膜性及び得られる膜の可撓性が低くクラックが生じ易く、600,000より高いと後述する塗工用組成物の安定性が低下する。

【0063】本発明における第2層は、上記アルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこ

れらの混合物を含むゾルゲル反応液と、上記アクリル樹脂(II)を溶解した溶液とを混合し、好ましくは常温下に数時間以上放置した後、これを塗工用組成物として用いることにより形成される。かかる塗工用組成物は数時間以上常温放置することにより、透明でクラックのない均一な硬化膜が得られる。この理由として、該放置期間中にゾルゲル反応物とアクリル樹脂の側鎖のヒドロキシル基とが部分的に反応し又は水素結合しミクロ均一化されること等が推定される。

【0064】上記のアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物とアクリル樹脂(II)の混合量比は、前者が40~90重量%、好ましくは50~80重量%(但し、R¹, Si-O-...の換算による重量基準として計算)、後者が60~10重量%、好ましくは50~20重量%である。ゾルゲル反応物の量が多すぎると硬化膜にクラックが生じ易く、少なすぎると硬化膜の耐久性特に耐水性が低下し、また硬化膜の引掻き硬さが不足する。

【0065】該アクリル樹脂の溶媒としては、ゾルゲル反応液と混合後両成分を溶解し、ゾルゲル反応物の安定性を損なわないものであれば良い。具体的には、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-アミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の炭化水素類、エチルアセテート、ブチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、エチルブチレート等のエステル類、アセトニトリル、ニトロメタン等が挙げられる。中でも、ケトン系溶媒が好ましく、特にメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。また、これらの溶媒は2種以上を併用することができる。

【0066】アクリル樹脂と溶媒とからなる上記溶液は、上記ゾルゲル反応液と混合する前に水及び酸触媒を該溶液に添加し、前記したように、該アクリル樹脂の側鎖のアルコキシシラン基を、予め(部分)加水分解させることができる。

【0067】本発明の第2層を形成するのに用いる塗工用組成物は、ゾルゲル反応により得られる硬化物と上記特定の官能基を有するアクリル樹脂(II)とからなるもの(以下固形分という)の含量を通常3~50重量%、好ましくは5~35重量%であり、残量としての溶媒は、その全量が該ゾルゲル液とアクリル樹脂溶液に由来して

も良く、或いは新たに追加しても良い。かかる溶媒としては、上記のアクリル樹脂の溶媒から選ばれる。また、全溶媒量の少なくとも約10重量%以上、好ましくは約20重量%が上記のアルコール系溶媒から選ばれる。

【0068】該塗工用組成物は、硬化触媒として通常、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、酒石酸、コハク酸等の脂肪族カルボン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、好ましくは酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウムを含有する。

【0069】硬化触媒の量は、硬化温度、硬化時間により変化するもので一概には云えないが、通常、該アルコキシシラン100重量部(但し、 $R^1, Si(O\cdots)$ として計算)に対して0.1~1.5重量部で添加するのが好ましい。

【0070】また、該塗工用組成物は、耐水性等の耐久性及び引掻き硬さの向上等を目的として、メラミン樹脂を含有してもよい。かかるメラミン樹脂としては、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の一部又は全部がメチルエーテル化されたもの、或いは該メチロール基の一部又は全部がブチルエーテル化されたもの等が挙げられ、それらの単量体又はオリゴマー各種が市販されており、いずれも好ましく用いることができる。例えば、三井サイテック(株)のサイメル樹脂、三井東圧化学(株)のユーバン樹脂が挙げられる。該メラミン樹脂は、上記アクリル樹脂100重量部に対して通常100重量部以下、好ましくは50重量部以下で用いられる。該メラミンの過剰の添加は、上記組成物をゲル化させる可能性がある。

【0071】該メラミン樹脂を比較的低温かつ短時間に硬化させる目的で、酸触媒を用いることができる。かかる酸触媒としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フタル酸、マレイン酸、イタコン酸、コハク酸、クエン酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸、硝酸、塩酸、硫酸、スルファミン酸等が挙げられ、これらの酸は、目的に応じて適宜選択される。該酸は、メラミン樹脂100部に対して、通常20重量部以下、好ましくは5重量部以下で添加される。

【0072】また、かかる第2層用組成物には、プラスチック基材の耐候性を更に改良する目的で、前述した如く的光安定剤、紫外線吸収剤等の添加剤を第2層の塗膜性能を損なわない量で含有することができる。通常、かかる剤は、2種以上を併用することもでき、該組成物の固形分100重量部に対して添加剤合計で20重量部以下、好ましくは10重量部以下で用いることができる。

【0073】本発明における第2層用の塗工用組成物

は、前記プラスチック基材上に形成された第1層上に塗布される。塗布方法としては、ディップコート、スプレーコート、フローコート、ローラーコート、バーコート、スピンコート等通常使われている方法が用いられ、該成形体の形状等により適宜選択することができる。塗布された成形体は、通常常温から該基材の熱変形温度以下の温度下で溶媒の乾燥除去がなされ、次いで40~140℃の温度で10分間~4時間加熱硬化することにより本発明の第2層であるオルガノポリシロキサンとアクリル樹脂の複合体膜が形成される。

【0074】加熱硬化の一部又は全部は、第2層上に積層される第3層の加熱硬化を兼ねることができる。

【0075】第2層の膜厚は、必要とする引掻き硬さにより変化するが、通常3~100 μ m、好ましくは5~80 μ m、さらに好ましくは8~50 μ mである。膜厚が3 μ mより小さいと引掻き硬さの向上効果は得られず、100 μ mより大きいとクラックが生じ易い。

【0076】第3層は、実質的な固形分として下記式(E)で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物を含み、溶媒、酸及び少量の硬化触媒からなる塗工組成物を用いて形成される。

【0077】

【化13】



ここで、式中 R^1 は炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1~3のアルキル基であり、 R^{12} は炭素数1~4のアルキル基であり、 x は0~2の整数である。上記アルコキシシランはテトラ、トリ、ジアルコキシシランの何れも用いることができる。かかるテトラアルコキシシランとして、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン等が挙げられる。就中、経済性、反応性の点でテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。トリアルコキシシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリn-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。この

うち、得られる硬化膜の耐摩耗性、耐クラック性の点でメチルトリアルコキシシラン、経済性、反応性の点でメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましい。ジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を併せて用いることができる。

【0078】該アルコキシシランは、得られる塗膜の性能上、40モル%以下のテトラアルコキシシラン及び60モル%以上のトリアルコキシシランから主としてなることが好ましい。テトラアルコキシシランを用いることにより、得られる塗膜の耐摩耗性は向上するが、テトラアルコキシシランを40モル%より多く用いると、該塗膜は比較的に厚くなりクラックが生じやすくなる。

【0079】なお、上記アルコキシシランの(部分)加水分解物及びその部分縮合物は、前記した第1層および第2層におけるいわゆるゾルゲル反応させることにより得られるものと同義である。

【0080】第3層は、コロイダルシリカを含有することも好ましい。すなわち、実質的な固形分として下記式(D)で示されるトリアルコキシシラン(上記式(E)における $v=1$ に対応)の(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物とコロイダルシリカを含み、溶媒、酸及び少量の硬化触媒からなる塗工組成物を用いて形成される。

【0081】

【化14】



ここで、式中 R^1 は炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1~3のアルキル基であり、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基である。

【0082】上記式(D)で表されるトリアルコキシシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリオートキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキ

シシラン等が挙げられる。

【0083】また、得られる硬化膜の耐摩耗性の点でトリアルコキシシラン中少なくとも70重量%はメチルトリアルコキシシランであることが好ましく、該トリアルコキシシランの全量がメチルトリアルコキシシランであることがより好ましく、中でもメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランがさらに好ましい。これらの化合物は単独で、あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。また、他の機能付与を目的としてメチルトリアルコキシシラン以外の上記トリアルコキシシランを少量添加することも好ましい。

【0084】コロイダルシリカとしては、その粒径が5~100nm、好ましくは10~30nmであり、通常コロイダルシリカが10~50重量%含まれる水性分散液又は低級脂肪族アルコール分散液が用いられるが、水性分散液のものが好ましく用いられる。このようなコロイダルシリカは、例えば日産化学工業のスノーテック、触媒化成工業のカタロイド、オスカル、米国デュポン社のルドックス(Ludox)、米国ナルコケミカル社のナルコグ(Nalcoag)等の商品名で市販されている。

【0085】トリアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物とコロイダルシリカの混合割合は、用いる塗工組成物の安定性、得られる硬化膜の透明性、耐摩耗性及びクラック発生の有無等の点から決められるが、最終的に形成される第3層中に、該トリアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物90~30重量%

(但し、 $R^1-SiO_{1.5}$ 換算による重量基準として計算)、コロイダルシリカは10~70重量%の割合となるようにする。また、かかる(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物、およびコロイダルシリカは、実質的な固形分として塗工組成物中に10~50重量%、好ましくは15~30重量%の範囲で含まれる。

【0086】上記式(E)(及び(D))で表されるアルコキシシランの(部分)加水分解物及びその部分縮合物は、該アルコキシシランのアルコキシ基1当量に対して通常1~10倍当量、好ましくは1.5~7倍当量、更に好ましくは2~4倍当量の水を添加し、酸触媒の存在下に、無溶媒で又は溶媒で希釈下に反応させることにより得ることができる。上記式(D)のトリアルコキシシランの場合、用いるコロイダルシリカ水性分散液中に、通常、トリアルコキシシランの加水分解反応、部分縮合反応に必要なとする十分な量の水が含まれるが、要すれば更に水を加えても良い。こうして得られるアルコキシシラン(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物は、水/アルコール系酸性媒体中では、加水分解により $Si-OH$ が生成すると、ヒドロキシル基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成する。しかし、縮

合は完全ではなく部分的であり、該縮合物はかなりの量の $\text{Si}-\text{OH}$ 基を保持し、これにより水/アルコール溶媒中に溶解している。

【0087】該アルコキシシランの（部分）加水分解物、その部分縮合物又はこれらの混合物を含有するゾルゲル反応液は、通常熟成して用いられる。この際の熟成期間は、用いるアルコキシシランの種類及び濃度、水の量、触媒の種類及び量、希釈溶媒の種類及び量に依存するので一概には云えないが、通常、数時間から数日間熟成させたのち塗工用の組成物として用いられる。

【0088】該塗工組成物に用いられる溶媒としては、上記のアルコキシシランの（部分）加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物が安定に溶解することが必要であり、そのためには少なくとも20重量%以上、好ましくは50重量%以上がアルコールであることが望ましい。かかるアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、sec-ブタノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール等が挙げられ、炭素数1~4の低沸点のアルコールが好ましく、溶解性、安定性及び塗工性の点で特にイソプロパノールが好ましい。該溶媒中には、上記トリアルコキシシランの加水分解に伴う低級脂肪族アルコール、コロイダルシリカの分散媒としての水のうちで該加水分解反応に関与しない過剰分の水又はコロイダルシリカの分散媒としての低級脂肪族アルコールも含まれる。その他の溶媒としては、水/アルコールと混和することが必要であり、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、エチルアセテート、エトキシエチルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0089】該塗工組成物に用いられる溶媒としては、上記のアルコキシシランの（部分）加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物が安定に溶解することが必要であり、そのためには少なくとも20重量%以上、好ましくは50重量%以上がアルコールであることが望ましい。かかるアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、sec-ブタノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール等が挙げられ、炭素数1~4の低沸点のアルコールが好ましく、溶解性、安定性及び塗工性の点で特にイソプロパノールが好ましい。該溶媒中には、上記アルコキシシランの加水分解に伴う低級脂肪族アルコールも含まれる。その他の溶媒としては、水/アルコールと混和することが必要であり、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、エチルアセテート、エトキシエチルアセ

テート等のエステル類が挙げられる。

【0090】該塗工組成物は、適当な酸を含有することにより、 pH を3.0~6.0、好ましくは4.0~5.5に調整することが必要である。これにより、上記アルコキシシランの加水分解反応、部分縮合反応を促進するとともに、常温でのゲル化を防止し保存安定性を増すことができる。かかる酸は、予めアルコキシシランに添加するか、該アルコキシシランの加水分解後に添加しても良い。また、該添加は1回或いは2回以上に分けることもできる。用いられる酸としては、例えば塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シユウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、 β -トルエンシルホン酸等の有機酸が挙げられ、特に塩酸又は酢酸が好ましい。該酸は、その酸性度等により変化するが、通常該組成物に対して2重量%以下で加えられる。

【0091】更に、該塗工組成物には、熱硬化を促進するための触媒が含有される。かかる触媒としては、前記した第2層の硬化触媒と同じものを用いることができる。殊に酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウムが好ましい。添加量は硬化条件により変化するが、該組成物に対して0.01~5重量%、好ましくは0.05~2重量%である。添加量が0.01重量%より少ないと十分な硬化速度が得られず、5重量%より多いと保存安定性が低下したり沈殿物を生じたりする。

【0092】本発明における上記第3層用塗工組成物は、前記第2層上へ塗布され、加熱することにより第3層が形成される。かかる塗工組成物を塗布するには、ディップコート、スプレーコート、フローコート、ロールコート、バーコート、スピンコート等通常使われている方法が用いられ、該成形体の形状等により適宜選択することができる。塗布された成形体は、通常常温から該基材の熱変形温度以下の温度下で溶媒の蒸発除去する。次いで50~150℃の温度で10分間~4時間加熱硬化する。この過程で残留するシラノールが縮合し、本発明における第3層の耐摩耗性及び耐溶剤性の薄膜がプラスチック成形体上に第1層及び第2層を介して強固に接着される。

【0093】該加熱硬化操作の一部又は全部は、前記したように、第2層の加熱硬化を兼ねることができる。

【0094】第3層の膜厚は、通常1~10 μm 、好ましくは2~8 μm 、さらに好ましくは3~7 μm である。膜厚が1 μm より小さいと十分な耐摩耗性は得られず、10 μm より大きいとクラックが発生しやすい。

【0095】本発明の第1層、第2層及び第3層用の上記組成物の塗工性並びに得られる塗膜の平滑性を向上する目的で、公知のレタリング剤をかかると組成物に添加して用いることができる。添加量は、通常組成物に対して0.01~2重量%の範囲である。

【0096】本発明に用いられるプラスチック基材は透明、不透明いずれでも良く、かかる基材は、例えばポリ(ビスフェノール-Aカーボネート)等のポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)等のポリエステル樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド樹脂、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、ポリビニルクロリド、ポリ4-メチルペンテン、ポリプロピレン等のビニル樹脂が挙げられる。得られる被覆効果の有用性及び基体への接着性等より、ポリビスフェノール-Aカーボネート等のポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂が好ましく、殊にポリ(ビスフェノール-Aカーボネート)が好ましい。

【0097】

【発明の効果】かくして得られる本発明の表面を保護されたプラスチック成形体は、ゾルゲル反応物とヒドロキシル基を有するアクリル樹脂とを反応させ熱硬化してなる層を第1層及び第2層とする3層構造より構成され、かつ各層におけるかかるゾルゲル反応物の含有量が、第1層、第2層、第3層の順に増加することによって、耐久性のある高い耐摩耗性、引掻き硬さ、耐溶剤性を有する成形体である。

【0098】かかる成形物は、例えば航空機、車輛、自動車等の窓、前照灯レンズ等、建設機械の窓等、光学用のレンズ、ミラー等、眼鏡、ゴーグル等、遮音壁、信号機灯のレンズ、カーブミラー等、ビル、家、ガレージ、温室、アーケード等の窓、屋根等、風防、銘板等、その他各種シート、フィルム等に好ましく用いることができる。

【0099】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はもとよりこれに限定されるものではない。尚、特に記載しない限り、部及び%は重量基準を意味する。

【0100】

【参考例1~6(アクリル樹脂A~F合成例)】

(アクリル樹脂A~F合成例)

a) 還流冷却器及び攪拌装置を備え、空素置換したフラスコ中に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下HEMAと略す)13.1部、MMA90.1部、アゾビスイソプロピロニトリル(以下AIBNと略す)0.16部及び1,2-ジメトキシエタン200部を添加し、溶解させた。ついで、空素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応系をn-ヘキサンとイソプロピルアルコールとの重量比で3/1の混合溶媒に再沈精製し、HEMA/MMA組成比10/90(モル比)のコポリマー95部(アクリル樹脂-A)を得た。該ポリマーの重量平均分子量はGPCの測定から100,000であった。

【0101】同様にして、HEMA/MMA組成比30/70(モル比)のコポリマー(アクリル樹脂-B)、67/33(モル比)のコポリマー(アクリル樹脂-C)を合成した。重量平均分子量はそれぞれ200,000と60,000であった。

【0102】b) HEMA39.0部、エチルメタクリレート(以下EMAと略す)80.1部、AIBN0.16部及び1,2-ジメトキシエタン240部を用いる以外は、上記e)と同様にして、HEMA/EMA組成比30/70(モル比)のコポリマー108部(アクリル樹脂-D)を得た。該ポリマーの重量平均分子量は180,000であった。

【0103】c) 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(以下HPMAと略す)43.2部、MMA70.1部、AIBN0.16部及び1,2-ジメトキシエタン220部を用いる以外は、上記b)と同様にして、HPMA/MMA組成比30/70(モル比)のコポリマー108部(アクリル樹脂-E)を得た。該ポリマーの重量平均分子量は150,000であった。

d) 2-ヒドロキシエチルアクリレート(以下HEAと略す)23.2部、MMA80.1部、AIBN0.16部及び1,2-ジメトキシエタン200部を用いる以外は、上記a)と同様にして、HEA/MMA組成比20/80(モル比)のコポリマー95部(アクリル樹脂-F)を得た。該ポリマーの重量平均分子量は150,000であった。

【0104】硬化塗膜の性能評価には以下の試験法を用いた。

【0105】(1) 接着性: ナイフで試験片表面に縦、横1mm間隔で切れ目を入れ、100個の碁盤目を形成する。その上にセロファンテープ(ニチバン(株)製商品名セロテープ)を張付けた後、表面から90度の方向に一気に引っ張り剥離し、表面に残った目の数で接着性を評価した。従って、100/100は完全接着、0/100は完全剥離を意味する。(JIS K5400に準拠)

【0106】(2) 引掻き硬さ: 測定者の手で、鉛筆を試験片表面に対して約45度の角度に保ち円柱状にした芯を押しつけながら前方へ移動させ、その際に傷つかない最も硬い鉛筆の硬度により評価した。(JIS K5400に準拠)

【0107】(3) 耐摩耗性: テーパー摩耗試験機(東洋精機(株)製)を用いて、摩耗輪CS-10F、荷重500g、500サイクルの条件で試験片表面を摩耗し、次式から求められる曇価の摩耗前後の差(Δ曇価)で評価した。(JIS K6735又はASTM D1044に準拠)

【0108】

【数1】

曇価(%) = (拡散透過率/全光線透過率) × 100

【0109】(4)耐擦傷性 試験片表面を#0000
スチールウールで擦った後、表面の傷付きの状態を目視
により以下の5段階で評価した。

0:強く擦っても全く傷つかない

1:強く擦ると僅かに傷つく

2:強く擦ると少し傷つく

3:強く擦ると傷つく

4:弱く擦っても傷つく

【0110】(5)耐沸水性 試験片を水道水中で2時
間又は5時間煮沸した後の塗膜の外観変化、接着性及び
耐擦傷性を評価した。

【0111】〔実施例1〕

(第1層用組成物)メチルトリメトキシシラン4.0部
を三角フラスコに入れ、酢酸0.4部と水1.9部から
成る溶液を外部冷却しながら攪拌下に添加した。室温下
で約1時間攪拌を続けた後、該反応液中にイソプロパノ
ール(以下IPAと略す)12部及び酢酸ナトリウム
0.04部を加えた。更に室温下で約24時間攪拌を続
けた。次いで、該反応液中に、前記アクリル樹脂-A1
0部とsec-ブタノール45部とメチルエチルケトン
(以下MEKと略す)45部から成る混合溶媒に溶解
し、1μmのフィルターで濾過し組成物1-1を調製し
た。

【0112】(第2層用組成物)メチルトリメトキシシ
ラン30.5部を三角フラスコに入れ、酢酸3.0部と
水14部から成る溶液を外部冷却しながら攪拌下に添
加した。室温下で約1時間攪拌を続けた後、該反応液中
にイソプロパノール(以下IPAと略す)20部及び酢酸
ナトリウム0.3部を加えた。更に室温下で約24時間
攪拌を続けた。次いで、該反応液中に、前記アクリル樹
脂-B5.0部とメチルエチルケトン(以下MEKと略
す)27部から成る溶液を添加し溶解した。次いで、該
溶液を24時間熟成させた。ポリシロキサン系塗料添加
剤ペレノールS4(商品名:サンゾコ(株))0.2部
添加後、1μmのフィルターで濾過し組成物1-2を調
製した。

【0113】(第3層用組成物)メチルトリメトキシシ
ラン30部中に、予め30%コロイダルシリカ水性分散
液(触媒化成工業(株)製:商品名カタロイドS1-3
0)20部に酢酸3.5部を混合した酸性分散液を、外
部冷却下激しく攪拌しながら添加した。次いで、室温下
3時間攪拌を続けた後、IPA35部、酢酸ナトリウム
0.2部を加えた。該系のpH値は5.3であった。室
温で3日間放置した後、1μmのフィルターで濾過し組
成物1-3を調製した。

【0114】(成形体の製造、評価)ポリ(ビスフェノ
ール-Aカーボネート)樹脂(以下PCと略す)製の厚
さ3mmの板上に、組成物1-1を#20のワイヤバーで
塗布し、室温下に20分間静置後、120℃で30分間
乾燥させた。塗工膜厚は2.5μmであった。次いで

で、該積層体の被設表面上に組成物1-2を#50ワイ
ヤバーで塗布し、室温下に20分間静置後、100℃で
20分間加熱した。塗工膜厚は15μmであった。更
に、積層膜表面上に組成物1-3を#20のワイヤバー
で塗布し、室温下に20分間静置後、130℃で1時間
加熱硬化させた。この操作での塗工膜厚は5μmであ
った。

【0115】得られた成形体は、外観的にはクラックが
なく透明で良好であった。基盤目試験は100/100
で良好な接着性を示した。鉛筆硬度は4Hであり、テ
ーパー摩耗試験はΔ曇価1.8%であり、スチールウール
試験の結果は0の評価であり、非常に高い性能の表面硬
度であった。該成形体を沸水に5時間浸漬したが、全く
外観上の変化は見られず、接着性は100/100であ
った。また、浸漬後の表面をスチールウールで擦った結
果は0の評価であり、優れた耐沸水性を示した。

【0116】また、組成物1-2及び1-3は1ヶ月間
以上ゲル化することなく、安定に塗工に用いられた。

【0117】一方、保護層を設けていない基材のPC板
では、鉛筆硬度3Bであり、テーパー摩耗試験の結果は
Δ曇価4.8%であり、スチールウール試験の結果は4の
評価であった。

【0118】〔比較例1〕厚さ3mmPC板上に、前記組
成物1-2を塗布しない以外は実施例1と全く同様にし
て、組成物1-1の硬化層2.5μm及び組成物1-3
の硬化層5μmを順次積層させた。この成形体は、透明
平滑でクラックの発生も見られなかった。接着性は基盤
目試験で100/100であり、テーパー摩耗試験はΔ
曇価1.8%であり、スチールウール試験の結果は0の
評価であったが、鉛筆硬度はFであった。該成形体は、
沸水2時間の浸漬で塗膜の僅かな白化が観察され、5時
間の浸漬で塗膜にクラックが発生し密着性の低下も見ら
れた。

【0119】〔比較例2〕前記組成物1-3を塗布しな
い以外は実施例1と全く同様にして、組成物1-1の硬
化層2.5μm及び組成物1-2の硬化層15μmを順
次積層させたPC板成形体を得た。該成形体の接着性は
基盤目試験で100/100であり、鉛筆硬度は2Hで
あったが、テーパー摩耗試験はΔ曇価9%であり、スチ
ールウール試験の結果は2の評価であった。

【0120】〔比較例3〕前記組成物1-1を塗布しな
い以外は実施例1と全く同様にして、組成物1-2の硬
化層15μm及び組成物1-3の硬化層5μmを順次積
層させたPC板成形体を得た。該成形体の接着性は基盤
目試験で0/100であった。鉛筆硬度及びテーパー摩
耗試験は測定中に塗膜が剥離し評価できなかった。

【0121】〔実施例2〕

(第1層用組成物)メチルトリメトキシシラン4.0部
を三角フラスコに入れ、酢酸0.4部と水1.9部から
成る溶液を外部冷却しながら攪拌下に添加した。室温下

で約 1 時間攪拌を続けた後、該反応液中に IPA 1.2 部及び酢酸ナトリウム 0.04 部を加えた。更に室温下で約 2.4 時間攪拌を続けた。次いで、該反応液中に、前記アクリル樹脂-B 1.8 部と sec-ブタノール 8.0 部と MEK 8.0 部から成る混合溶媒に溶解し、1 μm のフィルターで濾過し組成物 2-1 を調製した。

【0122】(第 2 層用組成物) アクリル樹脂-B の代わりにアクリル樹脂-C 5.0 部を用いる以外は実施例 1 と全く同様にして、組成物 2-2 を調製した。

【0123】(第 3 層用組成物) 前記組成物 1-3 を用いた。

【0124】(成形体の製造、評価) 実施例 1 と全く同様にして、厚さ 3 mm の PC 板上に第 1 層 5 μm、第 2 層 2.0 μm 及び第 3 層 5.5 μm を順次積層した。得られた成形体は、全光線透過率 91.5 % であり、外観は透明かつ良好であった。接着性は基盤目試験で 100/100 であり、鉛筆硬度は 5H であり、テーパー摩耗試験の結果は Δ 曇価 1.7 % であり、スチールウール試験の結果は 0 の評価であった。5 時間の沸水浸漬試験後、該成形体は、外観、接着性及び表面硬度は何等変化が見られなかった。

【0125】[実施例 3] 厚さ 2 mm のポリメチルメタクリレート (PMMA と略す) 樹脂板上に、組成物 2-1 を #10 のワイヤバーで塗布し、室温下に 20 分間静置後、80℃ で 30 分間乾燥させた。塗工膜厚は 2.5 μm であった。次いで、該塗工膜表面上に組成物 1-2 を #40 ワイヤバーで塗布し、室温下に 20 分間静置後、80℃ で 20 分間加熱した。塗工膜厚は 1.1 μm であった。更に、該塗工膜表面上に組成物 1-3 を #16 のワイヤバーで塗布し、室温下に 20 分間静置後、80℃ で 4 時間加熱硬化させた。この操作での塗工膜厚は 4 μm であった。得られた成形体の接着性は 100/100 であり、表面硬度は、鉛筆硬度 7H、テーパー摩耗試験の Δ 曇価 2.4 %、スチールウール試験 0 の評価であった。該塗工膜は、5 時間の沸水浸漬にも何等変化が見られなかった。

【0126】一方、基材である PMMA の表面硬度は、鉛筆硬度 2H、テーパー摩耗試験の Δ 曇価 2.9 %、スチールウール試験評価 4 であった。

【0127】[実施例 4]

(第 1 層用組成物) メチルトリメトキシシラン 4.0 部を三角フラスコに入れ、酢酸 0.4 部と水 1.9 部から成る溶液を外部冷却しながら攪拌下に添加した。室温下で約 1 時間攪拌を続けた後、該反応液中に IPA 1.2 部及び酢酸ナトリウム 0.04 部を加えた。更に室温下で約 2.4 時間攪拌を続けた。次いで、該反応液中に、前記アクリル樹脂-D 1.5 部と sec-ブタノール 6.8 部と MEK 6.8 部から成る混合溶媒に溶解し、1 μm のフィルターで濾過し組成物 4-1 を調製した。

【0128】(第 2 層用組成物) メチルトリメトキシシ

ラン 2.8.5 部を三角フラスコに入れ、酢酸 3.0 部と水 1.2 部から成る溶液を外部冷却しながら攪拌下に添加した。室温下で約 1 時間攪拌を続けた後、該反応液中に IPA 1.6 部及び酢酸ナトリウム 0.3 部を加えた。更に室温下で約 2 時間攪拌を続けた。次いで、該反応液中に、前記アクリル樹脂-A 6.0 部と MIBK 4.2 部から成る溶液を添加し、更に攪拌を 4 時間続けた。ポリシロキサン系塗料添加剤ベレパール S 4 を 0.2 部添加後、1 μm のフィルターで濾過し組成物 4-2 を調製した。

【0129】(第 3 層用組成物) メチルトリメトキシシラン 2.7 部中に、予め 40 % コロイダルシリカ水性分散液 (触媒化成工業 (株) 製、商品名カタロイド SI-40) 1.8 部、水 3.6 部及び酢酸 4 部を混合した酸性分散液を、外部冷却下激しく攪拌しながら添加した。次いで、室温下 2.4 時間攪拌を続けた後、IPA 3.8 部、ベンジルトリメチルアンモニウムアセテート 0.4 部を加えた。該系の pH 値は 5.2 であった。室温で 2 日間放置した後、1 μm のフィルターで濾過し組成物 4-3 を調製した。

【0130】(成形体の製造、評価) 厚さ 3 mm の PC 板上に、ディップコート法を用いて、第 1 層 1.5 μm、第 2 層 1.0 μm 及び第 3 層 5 μm を順次積層した。得られた成形体の塗膜性能を評価した結果、接着性は基盤目試験で 100/100 であり、鉛筆硬度は 3H であり、テーパー摩耗試験の結果は Δ 曇価 1.5 % であり、スチールウール試験の結果は 0 の評価であった。5 時間の沸水浸漬試験後、該積層体は、外観、接着性及び表面硬度は何等変化が見られなかった。

【0131】[実施例 5~6] 第 1 層用塗工組成物の調製で、前記アクリル樹脂-A の代わりに前記アクリル樹脂-E 又は-F を用いる以外は、実施例 1 と全く同様にして PC 成形板を作製した。得られた成形体の塗膜性能を評価した結果、いずれも接着性は基盤目試験で 100/100 であり、鉛筆硬度は 4H であり、テーパー摩耗試験の結果は Δ 曇価 1.8 % であり、スチールウール試験の結果は 0 の評価であった。5 時間の沸水浸漬試験後、該積層体は、外観、接着性及び表面硬度は何等変化が見られなかった。

【0132】[実施例 7]

(第 1 層用組成物) 実施例 1 で用いた組成物 1-1 に、三井サイテック (株) 製サイメル 303 (メチルエーテル型ヘキサメチロールメラミン樹脂) 1.0 部と p-トールエンスルホン酸 0.03 部を更に添加溶解する以外は、実施例 1 と全く同様にして、組成物 7-1 を調製した。

【0133】(第 2 層用組成物) 組成物 2-2 を用いた。

【0134】(第 3 層用組成物) 前記組成物 4-3 を用いた。

【0135】（成形体の製造、評価）厚さ3mmのPC板上に、ディップコート法を用いて、第1層1.5μm、第2層10μm及び第3層3.5μmを順次積層した。得られた成形体の塗膜性能を評価した結果、接着性は基盤目試験で100/100であり、鉛筆硬度は3Hであり、テーパー摩耗試験の結果はΔ曇価1.5%であり、スチールウール試験の結果は0の評価であった。また、該塗膜は5時間の沸水試験後も全く変化していなかった。

【0136】【実施例8~10】第2層にそれぞれ前記10
 アクリル樹脂-D、-E、-Fを用いる以外は、実施例1と全く同様にしてPC成形体を作製した。得られた成形体の塗膜性能を評価した結果、いずれも接着性は基盤目試験で100/100であり、鉛筆硬度は4Hであり、テーパー摩耗試験の結果はΔ曇価それぞれ1.7、1.6、1.6%であり、スチールウール試験の結果は0の評価であった。5時間の沸水浸漬試験後、該積層体は、外観、接着性及び表面硬度は何等変化が見られなかった。

【0137】【実施例11】

（第1層用組成物）実施例1で用いた組成物2-1に、三井サイテック（株）製サイメル303（メチルエーテル型ヘキサメチロールメラミン樹脂）3.0部とp-トールエンスルホン酸0.1部を更に添加溶解する以外は、実施例2と全く同様にして、組成物11-1を調製した。

【0138】（第2層用組成物）メチルトリメトキシシラン24.4部を三角フラスコに入れ、酢酸2.5部と水12部から成る溶液を外冷却しながら攪拌下に添加した。室温下で約1時間攪拌を続けた後、該反応液中にイソプロパノール（以下IPAと略す）16部及び酢酸ナトリウム0.3部を加えた。更に室温下で約24時間攪拌を続けた。該反応液中に、アルドリッチ（Aldrich）社製のポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）（粘度平均分子量約300,000）10.0部とエタノール40部から成る溶液を添加し溶解させ、更に24時間熟成を続けた。ポリシロキサン系塗料添加剤ベレノールS4を0.2部添加後、1μmのフィルターで濾過し組成物11-2を調製した。

【0139】（第3層用組成物）組成物1-3を用い
 20

【0140】（成形体の製造、評価）実施例1と同様にして、PC板（厚さ3mm）上に、第1層2μm、第2層15μm及び第3層5μmを順次積層した。得られた積層体の塗膜性能を評価した結果、接着性は基盤目試験で100/100であり、鉛筆硬度は4Hであり、テーパー摩耗試験の結果はΔ曇価1.6%であり、スチールウール試験の結果は0の評価であった。また、該塗膜は5時間の沸水試験後も全く変化していなかった。

【0141】【実施例12~13】実施例11で用いた
 50

第2層用組成物11-2に、三井サイテック（株）製サイメル303（メチルエーテル型ヘキサメチロールメラミン樹脂）3.0部とp-トールエンスルホン酸0.1部（実施例12）。又はサイメル370（メチルエーテル型ヘキサメチロールメラミン樹脂）3.0部とイタコン酸0.1部（実施例13）をそれぞれ更に添加溶解する以外は、実施例11と全く同様にしてPC成形体を作製した。得られた成形体の塗膜性能を評価した結果、いずれも接着性は基盤目試験で100/100であり、鉛筆硬度は4Hであり、テーパー摩耗試験の結果はΔ曇価それぞれ1.5、1.6%であり、スチールウール試験の結果は0の評価であった。5時間の沸水浸漬試験後、該成形体は、外観、接着性及び表面硬度は何等変化が見られなかった。

【0142】【実施例14】

（第1層用組成物）前記組成物1-1を用いた。

【0143】（第2層用組成物）前記組成物1-2を用いた。

【0144】（第3層用組成物）IPA7部にテトラメトキシシラン20部を溶解し、さらに0.01規定塩酸水溶液10部を、外部冷却下激しく攪拌しながら添加した。次いで室温下3時間攪拌した後、10℃で24時間以上放置して熟成しテトラメトキシシランのゾルゲル反応液を調製した。該ゾルゲル反応液3部にメチルトリメトキシシラン13.6部を混合し、外部冷却下激しく攪拌しながら0.01規定塩酸水溶液5.4部を添加した。次いで、室温下3時間攪拌した後、IPA8.9部、10%の酢酸ナトリウム酢酸溶液1.8部を加えた。該系のpH値は5.2であった。室温で3日間放置した後、1μmのフィルターで濾過し組成物14-3を調製した。

【0145】（成形体の製造、評価）PC製の厚さ3mmの板上に、組成物1-1を≒20のワイヤバーで塗布し、室温下に20分間静置後、120℃で30分間乾燥させた。塗工膜厚は2.5μmであった。次いで、該積層体の被膜表面上に組成物1-2を≒50ワイヤバーで塗布し、室温下に20分間静置後、80℃で20分間加熱した。塗工膜厚は15μmであった。更に、積層膜表面上に組成物14-3を≒20のワイヤバーで塗布し、室温下に20分間静置後、120℃で1時間加熱硬化させた。この操作での塗工膜厚は4.5μmであった。

【0146】得られた成形体は、外観的にはクラックがなく透明で良好であった。基盤目試験は100/100で良好な接着性を示した。鉛筆硬度は4Hであり、テーパー摩耗試験はΔ曇価4.5%であり、スチールウール試験の結果は0の評価であり、非常に高い性能の表面硬度であった。該積層体を沸水に5時間浸漬したが、全く外観上の変化は見られず、接着性は100/100であった。また、浸漬後の表面をスチールウールで擦った結

果はりの評価であり、優れた耐沸水性を示した。

【0147】また、組成物1-2及び1-3は1ヶ月間以上ゲル化することなく、安定に塗工に用いられた。

【0148】〔実施例15〕

(第1層用組成物)前記組成物4-1を用いた。

【0149】(第2層用組成物)前記組成物4-2を用いた。

【0150】(第3層用組成物)テトラエトキシシラン20部に、0.01規定塩酸水溶液7部を、外部冷却下激しく攪拌しながら添加した。次いで室温下3時間攪拌を続けた後、10℃で24時間以上放置して熟成しテトラエトキシシランのゾルゲル反応液を調製した。該ゾルゲル反応液3部にメチルトリメトキシシラン28部を混合し、外部冷却下激しく攪拌しながら0.01規定塩酸水溶液11.1部を添加した。次いで、室温下3時間攪拌した後、IPA18.5部、10%の酢酸ナトリウム酢酸溶液3.5部を加えた。該系のpH値は5.2であった。室温で3日間放置した後、1μmのフィルターで濾過し組成物15-3を調製した。

【0151】(成形体の製造、評価)厚さ3mmのPC板上に、ディップコート法を用いて、第1層1.5μm、第2層10μm及び第3層5μmを順次積層した。得られた成形体の塗膜性能を評価した結果、接着性は基準日試験で100/100であり、鉛筆硬度は3Hであり、テーパー摩耗試験の結果はΔ値4.2%であり、スチールウール試験の結果は0の評価であった。又、5時間の沸水浸漬試験後、該成形体は、外観、接着性及び表面

硬度は何れも変化が見られなかった。

【0152】〔実施例16〕

(第1層用組成物)前記組成物7-1を用いた。

【0153】(第2層用組成物)前記組成物4-2を用いた。

【0154】(第3層用組成物)IPA3部にテトラメトキシシラン20部を溶解し、さらに酢酸2部と水12部を、外部冷却下激しく攪拌しながら添加した。次いで室温下3時間攪拌した後、10℃で24時間以上放置して熟成しテトラメトキシシランのゾルゲル反応液を調製した。該ゾルゲル反応液3部にメチルトリメトキシシラン6部を混合し、外部冷却下激しく攪拌しながら酢酸0.6部と水3.0部を添加した。次いで、室温下3時間攪拌した後、IPA4部、ベンジルトリメチルアンモニウムアセテート2部を加えた。室温で6日間放置した後、1μmのフィルターで濾過し組成物16-3を調製した。

【0155】(成形体の製造、評価)厚さ3mmのPC板上に、ディップコート法を用いて、第1層1.5μm、第2層10μm及び第3層3.5μmを順次積層した。得られた成形体の塗膜性能を評価した結果、接着性は基準日試験で100/100であり、鉛筆硬度は3Hであり、テーパー摩耗試験の結果はΔ値3.2%であり、スチールウール試験の結果は0の評価であった。また、該成形体の塗膜は5時間の沸水試験後も全く変化していなかった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

C09D133/14

183/06

識別記号

PGC

PMT

庁内整理番号

FI

C09D133/14

183/06

技術表示箇所

PGC

PMT